

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4617253号
(P4617253)

(45) 発行日 平成23年1月19日(2011.1.19)

(24) 登録日 平成22年10月29日(2010.10.29)

(51) Int. Cl.	F I		
BO1J 29/76 (2006.01)	BO1J 29/76	ZABA	
BO1D 53/94 (2006.01)	BO1D 53/36	IO2C	
BO1D 53/86 (2006.01)	BO1D 53/36	C	
FO1N 3/10 (2006.01)	FO1N 3/10	A	
FO1N 3/08 (2006.01)	FO1N 3/08	B	

請求項の数 10 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2005-371610 (P2005-371610)	(73) 特許権者	000228198
(22) 出願日	平成17年12月26日(2005.12.26)		エヌ・イーケムキャット株式会社
(65) 公開番号	特開2007-167803 (P2007-167803A)		東京都港区浜松町2丁目4番1号
(43) 公開日	平成19年7月5日(2007.7.5)	(74) 代理人	100106596
審査請求日	平成19年8月24日(2007.8.24)		弁理士 河備 健二
		(72) 発明者	安藤 竜児
			静岡県沼津市一本松678 エヌ・イーケムキャット株式会社 沼津事業所内
		(72) 発明者	菅野 泰治
			静岡県沼津市一本松678 エヌ・イーケムキャット株式会社 沼津事業所内
		(72) 発明者	永田 誠
			静岡県沼津市一本松678 エヌ・イーケムキャット株式会社 沼津事業所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 脱硝触媒、ハニカム構造型脱硝触媒、及びそれを用いた脱硝方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

アンモニア源を用いて排気ガス中の窒素酸化物を還元するのに用いられる、ゼオライトを主成分とする脱硝触媒であって、

ゼオライトには、鉄元素及びセリウム元素に加え、さらに錫元素及び/又はガリウム元素が担持されていることを特徴とする脱硝触媒。

【請求項2】

前記鉄元素及びセリウム元素の少なくとも一部が、イオン交換により担持されていることを特徴とする請求項1記載の脱硝触媒。

【請求項3】

前記鉄元素の担持量が、ゼオライトに対して酸化物換算で0.1~10重量%であることを特徴とする請求項1または2に記載の脱硝触媒。

【請求項4】

前記セリウム元素の担持量が、ゼオライトに対して酸化物換算で0.05~5重量%であることを特徴とする請求項1~3のいずれかに記載の脱硝触媒。

【請求項5】

前記ゼオライトが、ゼオライトであることを特徴とする請求項1~4のいずれかに記載の脱硝触媒。

【請求項6】

前記錫元素及び/又はガリウム元素の担持量が、ゼオライトに対して0.1~10重量

%であることを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の脱硝触媒。

【請求項 7】

アンモニア源が、アンモニアまたは尿素であることを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の脱硝触媒。

【請求項 8】

請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の脱硝触媒を、八ニカム構造担体の表面に被覆してなる八ニカム構造型脱硝触媒。

【請求項 9】

前記脱硝触媒の被覆量が、八ニカム構造担体に対して、20 ~ 300 g / Lであることを特徴とする請求項 8 に記載の八ニカム構造型脱硝触媒。

10

【請求項 10】

窒素酸化物を含む排気ガスに還元剤としてアンモニア源を混合し、170 ~ 550 の温度範囲で、請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の脱硝触媒、又は請求項 8 又は 9 に記載の八ニカム構造型脱硝触媒と接触させることを特徴とする脱硝方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、脱硝触媒、八ニカム構造型脱硝触媒、及びそれを用いた脱硝方法に関し、より詳しくは、ボイラーや、ガソリンエンジン、ディーゼルエンジンなどの内燃機関等の排気ガスから窒素酸化物を効率的に還元除去するための脱硝触媒、八ニカム構造型脱硝触媒、及びそれを用いた脱硝方法に関する

20

【背景技術】

【0002】

ボイラーや内燃機関は、その構造、種類に応じて、燃料や燃焼空気に由来した様々な有害物質を排出する。これら有害物質には炭化水素 (HC)、一酸化炭素 (CO)、窒素酸化物 (NOx)、煤など、大気汚染防止法で規制されている成分がある。その浄化方法として、排気ガスを触媒に接触させ、浄化する接触処理法が実用化されている。

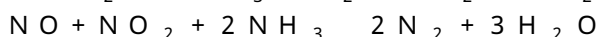
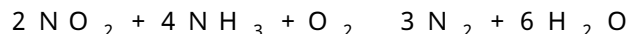
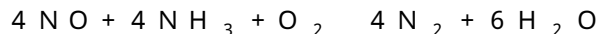
【0003】

ボイラーなどの燃焼装置では、燃料の種類や供給量に応じて燃焼に最適な量の空気が供給され、有害物質の発生量が抑制できる燃焼温度に制御されている。しかし、全ての燃焼装置において空気と燃料を常に理想の状態に制御できるわけではなく、不完全燃焼によって窒素酸化物などの有害物質を多量に発生させてしまうことがある。内燃機関でも同様ではあるが、特に、ディーゼル機関の場合、希薄燃焼によってエンジンを稼動することから、窒素酸化物が排出されやすい。

30

【0004】

このようにして排出された窒素酸化物を浄化するために、排気ガス中にアンモニアや炭化水素などを還元剤として添加混合し、それを触媒を充填した浄化装置に導入し、主として次に示す反応式によって窒素酸化物を N₂ に還元する接触還元法が広く検討されている。



40

しかし、これにより窒素酸化物の全てが N₂ に還元されるわけではなく、一部の窒素酸化物は、N₂O として放出される。この N₂O は、温室効果ガスであり、二酸化炭素と同様に削減されなければならない。

【0005】

ボイラーからの排気ガスは、触媒を充填した浄化装置に導入する前に、必要により熱交換して排気ガスの温度を調整してから還元剤と混合され、浄化装置で接触処理される。この場合、浄化装置には、触媒組成物をペレット状に成型した構造型触媒が充填されることが多い。その接触還元法を利用する技術として、触媒組成物としては Cu、Mo、Co、

50

Mnなどを活性金属として、アルミナ、シリカ アルミナ、ジルコニア、活性炭などに担持させた触媒が使用されていた。

また、鉄並びにセリウムを含有させたゼオライトを含んだ触媒を用い、排気ガスにアンモニアを還元剤として加えて接触させ、窒素酸化物を還元する排気ガス浄化方法が提案されている（特許文献1参照）。これにより、窒素酸化物を安定的に還元することが可能となった。

【0006】

一方、自動車では、排気ガス流路に浄化すべき有害物質に応じた触媒を配置し、一度にまたは段階的に排気ガス中の有害成分を浄化する方法が知られている。そのために、ハニカム状の構造体に触媒組成物を被覆したハニカム構造型触媒が用いられてきた。ハニカム状の構造体とは、ステンレス等の金属やセラミック等の耐熱性材料で出来た構造体であり、構造体の胴体の中に、多数の細い平行な気体流路が伸びているものであり、この気体流路を形成する部位に触媒組成物を被覆しているものである。このようなハニカム構造体のうち、気体流路の両端面が開口しているものをフロースルー型といい、気体流路の一方の端面が目封じされたものをウォールフロー型という。ウォールフロー型では気体流路壁面がフィルターの役目を果たし、煤などの粒子成分を排気ガス中から濾し取る働きをする。

10

【0007】

ところで、自動車に搭載された内燃機関の場合、排出される排気ガスの状況は、エンジンの稼動状況によって大きく影響される。具体的には、自動車の走行状況が変化することで、排気ガスの温度、排気ガス成分の組成などの状態が不安定になり、このような不安定要因は、触媒の脱硝機能のみならず、他の有害成分を浄化する触媒技術全般で妨げとなっていた。

20

【0008】

近年、ディーゼル自動車から排出される窒素酸化物の規制が強化されることが予想されており、これまで使用されあるいは提案されている脱硝触媒には、さらに高い窒素酸化物除去性能が求められている。このような状況下、触媒組成物中の活性金属量を増やすことなく排気ガス浄化能力を向上でき、安定して排気ガス中の窒素酸化物を浄化できる脱硝触媒及びハニカム構造型触媒が切望されていた。

【特許文献1】特表2005 502451号公報（請求項35、請求項41）

【発明の開示】

30

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明の目的は、上記従来課題に鑑み、ボイラーや、ガソリンエンジン、ディーゼルエンジンなどの内燃機関等の排気ガスから窒素酸化物を効率的に還元除去するための脱硝触媒、ハニカム構造型脱硝触媒、及びそれを用いた脱硝方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者らは、このような課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、鉄元素及びセリウム元素を担持したゼオライトを主成分として含む脱硝触媒を用いて排気ガス中の窒素酸化物をアンモニアまたは尿素で還元する際、ゼオライトに錫元素またはガリウム元素の1種以上をさらに担持させることにより、触媒の脱硝性能を大幅に向上でき、これをハニカム構造担体に担持することで、特にディーゼル機関からの排気ガスの浄化に対して優れた効果が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

40

【0011】

すなわち、本発明の第1の発明によれば、アンモニア源を用いて排気ガス中の窒素酸化物を還元するのに用いられる、ゼオライトを主成分とする脱硝触媒であって、ゼオライトには、鉄元素及びセリウム元素に加え、さらに錫元素及び/又はガリウム元素が担持されていることを特徴とする脱硝触媒が提供される。

【0012】

また、本発明の第2の発明によれば、第1の発明において、前記鉄元素及びセリウム元

50

素の少なくとも一部が、イオン交換により担持されていることを特徴とする脱硝触媒が提供される。

【0013】

また、本発明の第3の発明によれば、第1又は2の発明において、前記鉄元素の担持量が、ゼオライトに対して酸化物換算で0.1～10重量%であることを特徴とする脱硝触媒が提供される。

【0014】

また、本発明の第4の発明によれば、第1～3のいずれかの発明において、前記セリウム元素の担持量が、ゼオライトに対して酸化物換算で0.05～5重量%であることを特徴とする脱硝触媒が提供される。

10

【0015】

また、本発明の第5の発明によれば、第1～4のいずれかの発明において、前記ゼオライトが、ゼオライトであることを特徴とする脱硝触媒が提供される。

【0016】

また、本発明の第6の発明によれば、第1～5のいずれかの発明において、前記錫元素及び/またはガリウム元素の担持量が、ゼオライトに対して0.1～10重量%であることを特徴とする脱硝触媒が提供される。

【0017】

さらに、本発明の第7の発明によれば、第1～6のいずれかの発明において、アンモニア源が、アンモニアまたは尿素であることを特徴とする脱硝触媒が提供される。

20

【0018】

一方、本発明の第8の発明によれば、第1～7の発明に係る脱硝触媒を、ハニカム構造担体の表面に被覆してなるハニカム構造型脱硝触媒が提供される。

【0019】

また、本発明の第9の発明によれば、第8の発明において、前記脱硝触媒の被覆量が、ハニカム構造担体に対して、20～300g/Lである事を特徴とするハニカム構造型脱硝触媒が提供される。

【0020】

一方、本発明の第10の発明によれば、第1～9のいずれかの発明に係り、窒素酸化物を含む排気ガスに還元剤としてアンモニアまたは尿素を混合し、170～550の温度範囲で、前記の脱硝触媒又はハニカム構造型脱硝触媒と接触させることを特徴とする脱硝方法が提供される。

30

【発明の効果】

【0021】

本発明の脱硝触媒は、各種燃焼装置から排出される窒素酸化物を含む排気ガスに対して、アンモニアなどの還元剤を作用させることで高い浄化性能を発揮する。また、この触媒をハニカム構造担体に被覆して一体構造型触媒とすることで、特にディーゼルエンジンから排出される排気ガス中の窒素酸化物を高い浄化効率で処理することができる。

さらに、本発明の触媒は、高価な活性金属の使用量が少なく済むため低コストで製造する事ができ、排気ガス浄化装置を安定的に生産し供給することができる。

40

【発明を実施するための最良の形態】

【0022】

以下、本発明の脱硝触媒、ハニカム構造型脱硝触媒、及びそれを用いた脱硝方法について詳細に説明する。なお、本発明は自動車用途に限定されるものではなく、排気ガス中の窒素酸化物の脱硝技術に広く適用可能である。

【0023】

1. 脱硝触媒

本発明の脱硝触媒は、アンモニア源を用いて排気ガス中の窒素酸化物を還元するのに用いられる、ゼオライトを主成分とする脱硝触媒であって、ゼオライトには、鉄元素及びセリウム元素に加え、さらに錫元素及び/又はガリウム元素が担持されていることを特徴と

50

する。

【0024】

本発明の脱硝触媒は、ゼオライトが鉄元素（Fe）及びセリウム元素（Ce）と、更に錫元素（Sn）、及び／又はガリウム元素（Ga）を担持して、これら金属触媒成分により促進されたものである。ここで、Sn、Gaは酸化物の形で含まれてもよい。

本発明のゼオライトに対する鉄元素、セリウム元素の含有量は、鉄として0.1～10重量%（ Fe_2O_3 換算）、セリウムとして0.05～5重量%（ CeO_2 換算）である事が好ましく、より好ましくは鉄として0.5～5重量%（ Fe_2O_3 換算）、セリウムとして0.1～3重量%（ CeO_2 換算）である。鉄元素の量が10重量%を超えると、ゼオライトの酸点の数が減り活性が下がり、耐熱性も低下することもあり、0.1重量%未満では、排気ガスの浄化性能が低下する。一方、セリウム元素の量についても5重量%を超えると、ゼオライトの酸点の数が減り活性が下がり、耐熱性も低下することになり、0.05重量%未満では、排気ガスの浄化性能が低下する。

10

【0025】

本発明では、鉄元素及びセリウム元素の少なくとも一部が、ゼオライトに対してイオン交換されている事が望ましい。このようにイオン交換されていることにより、ゼオライトの骨格構造が安定化され、耐熱性の向上が期待される。なお、ゼオライトに対して、鉄、セリウムの全てが完全にイオン交換されていないとしてもよく、またその一部が酸化物として存在するものであっても良い。

【0026】

また、本発明の錫元素及び／又はガリウム元素のゼオライトに対する担持量は、0.1～10重量%（ SnO_2 、 GaO_2 換算）が好ましく、0.5～4重量%である事がより好ましい。これら元素の量が10重量%を超えると、添加量に見合った浄化性能の向上が望めず、0.1重量%未満では、排気ガスの浄化性能が低下する。

20

【0027】

本発明において金属触媒成分は、排気ガス中の窒素酸化物の浄化に対して活性を有する鉄元素及びセリウム元素を含み、さらに錫元素及び／又はガリウム元素を含有していれば特に限定されない。そして、この他の遷移金属、希土類金属、貴金属などを含んでいてもよい。具体的には、ニッケル、コバルト、ジルコニウム、銅などの遷移金属、ランタン、プラセオジウム、ネオジウムなどの希土類金属、金、銀、白金、パラジウム、ロジウム等の貴金属などを挙げる事ができる。ただし、白金などの貴金属は、アンモニアに対する酸化活性が高いので、ゼオライトに対する担持量は、0.1重量%以下（酸化物換算）が望ましい。

30

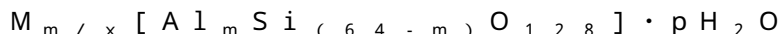
【0028】

一方、本発明においてゼオライトは、活性金属を担持できるものであれば特に制限されるわけではないが、熱安定化されたゼオライトを用いることが好ましい。例えば、A型、X型、Y型、ペンタシル型（ZSM-5）、MOR型等の種々の異なるタイプのものを用いる事ができるが、特に熱安定化されたゼオライトであることがより好ましい。ここで熱安定化とは、水熱条件下においてゼオライトからの脱アルミネーションの影響が抑制される特性をもつことをいう。特に、本発明ではゼオライト骨格に結合した非骨格性の酸化アルミニウム鎖を与えるように処理された、鉄元素及びセリウム元素でイオン交換しうるゼオライトが好ましい。このようなゼオライトは、水熱安定性が増加し、活性な温度域が広く、 NH_3 等の水溶液を還元剤として用いた場合において、優れた脱硝性能を有する。

40

【0029】

ゼオライトは、単位胞組成が下記の平均組成式で表される組成を有し、かつ正方晶系である合成ゼオライトとして分類されるものである。



（式中、Mはカチオン種であり、xは前記Mの価数であり、mは0を越え64未満の数であり、pは0以上の数である）

50

【 0 0 3 0 】

そして、ゼオライトは、一般に、比較的大きな径を有する一方向に整列した直線的細孔とこれに交わる曲線的細孔とからなる比較的複雑な3次元細孔構造を有し、イオン交換時のカチオンの拡散、およびアンモニア等のガス分子の拡散が容易になされる等の性質を有している。これは、モルデナイト、ホージャサイト等が一方向に整列した直線的な空孔のみを有するのに対して、特異な構造を有している。このような複雑な空孔構造であるがゆえに、ゼオライトは、熱による構造破壊が生じにくく安定性が高い。

このように組成されたゼオライト材料では、 NH_3 等を還元剤とした脱硝反応の高温耐性、低温活性が向上し、同時に N_2O の生成が抑制され、排気ガス中の窒素酸化物に対して優れた浄化能力を発揮する。本発明において、ゼオライト材料がこのような作用を発揮する理由は定かではないが、鉄とCeが担持されていることで脱硝性能が向上されたゼオライトを、更にSnやGaが促進することで、 NH_3 等と NO_x との反応速度がさらに増し、窒素酸化物の分解能力が向上し、 N_2O の生成が抑制されるものと考えられる。

10

【 0 0 3 1 】

本発明の脱硝触媒は、担体表面に上記触媒成分が被覆された構造型触媒として用いることが望ましい。ここで担体の形状は特に限定されるものではなく、円柱状、円筒状、球状、ハニカム状、シート状などから選択可能である。構造型担体のサイズは、特に制限されないが、円柱状、円筒状、球状のいずれかであれば、例えば数ミリから数センチの直径のものが使用できる。

【 0 0 3 2 】

2. 脱硝触媒の調製

本発明の脱硝触媒は、(1)排気ガス中の窒素酸化物をアンモニアまたは尿素を用いて還元する、鉄元素及びセリウム元素を担持したゼオライトを用意し、次に、(2)このゼオライトに対して、錫元素及び/又はガリウム元素を担持することにより製造される。

20

【 0 0 3 3 】

鉄元素及びセリウム元素を担持したゼオライトは、鉄元素及びセリウム元素がゼオライトに担持されればよく、担持の方法は、イオン交換でも含浸による方法でも構わない。本発明における、鉄元素、及びセリウム元素で促進されたゼオライトは、主要なゼオライトメーカーから様々なグレードのものが購入できる。また、特表2004-536756に記載された要領で製造できる。

30

イオン交換ゼオライトを得る方法は、特に制限されず、常法により、ゼオライトを鉄含有化合物(例えば、硝酸第二鉄)の水溶液、およびセリウム含有化合物(例えば、硝酸セリウム)の水溶液を用いてイオン交換処理すればよい。金属触媒成分の原料は、通常、硝酸塩、硫酸塩、炭酸塩、酢酸塩等の水溶液として使用される。

【 0 0 3 4 】

本発明において、ゼオライトがゼオライトであり、鉄元素及びセリウム元素がイオン交換によるものである場合、イオン交換の割合は、鉄元素、セリウム元素のうち1個と、ゼオライト中の一価のイオン交換サイトである上記 $[\text{AlO}_4/2]^-$ 単位の3個とがイオン対を形成することに基づいて、次式(1)で表される。

[単位重量のゼオライト中にイオン交換により含まれている鉄イオン・セリウムイオンのモル数 / { (単位重量のゼオライト中の Al_2O_3 モル数) \times (2/3) }] \times 100
..... (1)

40

また、そのイオン交換率は、10~100%である事が好ましく、12~92%であることが好ましく、15~80%であることが最も好ましい。イオン交換率が92%以下、より好ましくは80%以下であると脱硝性能が優れる。脱硝性能が優れている理由は定かでないが、ゼオライトの骨格構造がより安定化し、触媒の耐熱性、ひいては触媒の寿命が向上し、より安定した触媒活性を得ることができるのではないかと考えられる。しかし、イオン交換率が低すぎると、十分な脱硝性能が得られない場合がある。なお、前記イオン交換率が100%である場合には、ゼオライト中のカチオン種全てが鉄イオン・セリウムイオンでイオン交換されていることを意味する。

50

ここで、イオン交換される鉄イオン、セリウムイオンの割合は、酸化物換算で重量比 $F_{e} / C_{e} = 0.5 \sim 30$ が好ましく、 $1 \sim 20$ がより好ましい。

【0035】

鉄元素及びセリウム元素が担持されたゼオライトは、さらに錫元素及び／又はガリウム元素により促進させる。このような促進のための手段は、特に限定されるものではないが、ゼオライトに対し、錫、ガリウムの塩を水溶液として混合し、その後、必要により加熱してもよい。このような錫、ガリウムの塩としては、硫酸スズ、塩化スズや硝酸ガリウム、塩化ガリウム等があげられ、酸化物として配合されても良い。このような錫元素、ガリウム元素は、 SnO_2 、 Ga_2O_3 のように酸化物として担持されていてもよく、一部ゼオライトにイオン交換されていても良い。

10

本発明においては、鉄元素及びセリウム元素が担持されたゼオライトに錫元素を担持することが好ましい。錫元素の原料は、ガリウム元素の原料より廉価であり、優れた脱硝性能を持つ触媒材料を安価に得る事ができる。鉄元素及びセリウム元素が担持されたゼオライトに錫元素を担持する場合、ゼオライトに対する錫元素の量は、 SnO_2 換算で $0.1 \sim 10$ 重量% が好ましく、 $0.5 \sim 4$ 重量% である事がより好ましい。

なお、焼成条件は、金属触媒成分が安定して担持されたゼオライト材料が得られるのに十分な程度であればよく、特に限定されない。焼成温度は、 $300 \sim 700$ が好ましく、 $400 \sim 600$ がより好ましい。加熱手段については、電気炉やガス炉等の公知の加熱手段によって行う事ができる。

【0036】

20

本発明の脱硝触媒は、ゼオライト材料の特性を阻害しない他の触媒材料、例えば、OSC、固体酸、あるいはバインダーと混合して用いる事ができる。OSCとしては、セリウム、セリウムとジルコニウムなど遷移金属との複合酸化物、セリウムとアルミニウムとの複合酸化物、セリウムと、ランタン、プラセオジウム、サマリウム、ガドリニウム、ネオジウム等の希土類との複合酸化物；固体酸としては、 TiO_2 、 WO_3 / Zr 、 WO_3 / Ti 、 SO_3 / Zr 、メタロシリケート；また、バインダーとしては、アルミナ、シリカゾル、シリカアルミナを挙げることができる。

【0037】

3. ハニカム構造型脱硝触媒

本発明のハニカム構造型脱硝触媒は、上記脱硝触媒をハニカム構造担体の表面に被覆したものである。

30

すなわち、本発明の脱硝触媒を自動車から排出される排気ガスの浄化に適用するために、上記のゼオライトを主成分とする脱硝触媒を、ステンレスやセラミック等の耐熱性材で出来たモノリス状のハニカム構造体に被覆し、一体構造型の脱硝触媒として構成する。

【0038】

ここで、一体構造型担体は、特に限定されるものではなく、公知の一体構造型担体の中から選択可能である。このような一体構造型担体としては、フロースルー型担体や、DPFに用いられるウォールフロー型担体があり、これら担体の材質としては金属、セラミックスがある。この他にも、細い繊維状物を編んだシート状構造体、比較的太い繊維状物からなるフェルト様の不燃性構造体が使用できる。これら一体構造型担体は、金属触媒成分の担持量が大きく、また排気ガスとの接触面積が大きいので、他の構造型担体よりも処理能力が高い。

40

一体構造型担体の全体形状は任意であり、円柱型、四角柱型、六角柱型など適用する排気系の構造に応じて適宜選択できる。さらに開口部の孔数についても処理すべき排気ガスの種類、ガス流量、圧力損失あるいは除去効率などを考慮して適正な孔数が決められるが、通常、自動車用排気ガス浄化用途としては、1平方インチ当たり $10 \sim 1500$ 個程度である。

【0039】

このようなフロースルー型担体、ウォールフロー型担体のようなハニカム形状の担体では、その構造的特徴がセル密度であらわされるが、本発明においては、セル密度 $10 \sim 1$

50

500 cell / inch²、好ましくは100~900 cell / inch²の担体を用いる事ができる。セル密度が10 cell / inch²以上であれば、排気ガスと触媒の接触面積を確保する事ができ、十分な排気ガスの浄化機能が得られる。また、セル密度が1500 cell / inch²以下であれば、著しく排気ガスの圧力損失を生じることなく内燃機関の性能を損う事がない。

なお、本発明では、このようなフロースルー型担体、ウォールフロー型担体などの一体構造型担体上に触媒組成物が被覆されたものを、以下、一体構造型触媒と言うことがある。

【0040】

また、ハニカムの構造としては、セル密度が100~900セル / inch²が好ましく、200~600セル / inch²である事がより好ましい。セル密度が900セル / inch²を超えると、付着したPMで目詰まりが発生しやすく、100セル / inch²未満では幾何学的表面積が小さくなるため、触媒の有効使用率が低下してしまう。

また、ゼオライトを主成分とする脱硝触媒の被覆量は、一体構造型担体に対して20~300 g / L、特に50~200 g / Lである事が好ましい。被覆量が300 g / Lを超えると、生産コストが上昇してしまい、20 g / L未満では、排気ガスの浄化性能が低下する。

ここで用いられるハニカム構造体としては、その材質はアルミナ、コーディエライト等のセラミック材料の他、ステンレス等の金属材料から出来たものでもよい。

本発明の一体構造型触媒は、ゼオライトを主成分とする脱硝触媒と必要に応じてバインダーなどを水系媒体と混合してスラリー状混合物にしてから、一体構造型担体へ塗工して、乾燥、焼成する事により製造される。

【0041】

すなわち、まず、ゼオライトを主成分とする脱硝触媒と水系媒体を所定の比率で混合してスラリー状混合物を得る。本発明においては、水系媒体は、スラリー中でゼオライトを主成分とする脱硝触媒が均一に分散できる量を用いれば良い。

この際、必要に応じてpH調整のための酸、アルカリを配合し、粘性の調整やスラリー分散性向上のための界面活性剤、分散用樹脂等を配合する事ができる。スラリーの混合方法としては、ボールミルなどによる粉碎混合が適用可能であるが、他の粉碎、もしくは混合方法を適用しても良い。

【0042】

次に、一体構造型担体へスラリー状混合物を塗工する。塗工方法は、特に限定されないが、ウオッシュコート法が好ましい。塗工した後、乾燥、焼成を行う事により触媒組成物が担持された一体構造型触媒が得られる。なお、乾燥温度は、100~300 が好ましく、100~200 がより好ましい。また、焼成温度は、300~700 が好ましく、特に400~600 が好ましい。加熱手段については、電気炉やガス炉等の公知の加熱手段によって行う事ができる。

【0043】

4. 脱硝方法

本発明の脱硝方法は、窒素酸化物を含む排気ガスに還元剤としてアンモニア源を混合し、170~550 の温度範囲で、前記の脱硝触媒、又はハニカム構造型脱硝触媒と接触させることを特徴とする。

【0044】

このアンモニア源としては、アンモニア以外に、分解してアンモニアを発生する炭酸アンモニウム、尿素、シアヌル酸、メラミン等の常温で固体の化合物を使用することができる。これらの固体の化合物は、アンモニアに比べ、取り扱い作業性が良好でかつ漏洩等安全面の問題がないことから好ましく、中でも尿素は、入手が容易である上に、それ自体が公害物質に指定されていないことから最も実用的である。

これらアンモニア源は、その使用形態の面で特に限定されないが、アンモニアを用いる場合は、通常水溶液として用いられ、一方、尿素等の固体の化合物を用いる場合は、排気

10

20

30

40

50

ガス中にそのまま混合して脱硝触媒に接触させてもよく、また、水溶液として用い脱硝触媒との接触前にアンモニアに分解した後、脱硝触媒に接触させてもよい。

ボイラーからの排気ガスは、触媒を充填した浄化装置に導入する前に、必要により熱交換して排気ガスの温度を調整してから還元剤と混合され、浄化装置で接触処理される。この場合、浄化装置には、触媒組成物をペレット状に成型した構造型触媒が充填されることが多い。

【0045】

次に、本発明の触媒が好適に用いられる、アンモニア源として尿素を使用するSCR法によるディーゼルエンジン排気ガス処理プロセスの一例を説明する。SCRは「Selective Catalytic Reduction」の略称であり、選択的接触還元法ともいわれ、ディーゼルエンジン等、希薄燃焼機関における脱硝触媒技術として注目されている。本発明の脱硝触媒はSCR触媒として用いられる。

本発明をディーゼルエンジンの排気ガスの浄化に用いる場合には、排気ガス管路中に、第一酸化触媒、本発明に係るSCR触媒が配置される事が好ましい。尿素水供給ユニットは、予め設定されたプログラムに基づくエンジンコントロールユニットの制御により、尿素水が供給管を経て排気ガス管路中のノズルに圧送され噴霧される。噴霧された尿素水は、高温の排気ガスと混合されて加水分解されるか、尿素分解触媒に接触させられてアンモニアを生じ、このアンモニアがSCR触媒の機能によって排気ガス中のNO_xを還元する。第一酸化触媒は、排気ガス中のNOをNO₂に転換し、SCR触媒に供給される排気ガス中のNO/NO₂比を調整するとともに、可溶性有機成分(SOF)を酸化して分解する機能を有する。また、本発明に係るSCR触媒の後段には第二酸化触媒を配置してもよい。第二酸化触媒は、主として未反応のアンモニアを酸化する機能を有する。

【0046】

本発明の脱硝方法は、還元剤としてのNH₃等と、窒素酸化物を含む排気ガスとを、前記脱硝触媒に接触させることで、排気ガス中のNO_xを還元し、かつN₂Oを還元し、その発生を抑制することで、排気ガス中の窒素酸化物の浄化を行うものである。排気ガス温度が、170～550、好ましくは200～500、より好ましくは350～400の高温領域において優れた脱硝性能を示す。

従来、還元剤としてのNH₃等を使用した脱硝方法で、排気ガス中の窒素酸化物の還元反応に利用されなかったNH₃等がNH₃として排出される現象(アンモニアスリップ)がしばしば問題になっていた。NH₃は規制物質であり、その排出は新たな公害を発生させる事につながる。本発明の脱硝方法によれば、還元剤としてのNH₃等と、NO_x、N₂Oとを、効率よく還元反応させられることから、かかるアンモニアスリップを防止する事もできる。

【実施例】

【0047】

以下、本発明の実施例、比較例を示すが、本発明は、この実施例に限定して解釈されるものではない。

【0048】

[実施例1]

<Fe-Ce-Snゼオライト>

まず、鉄元素、およびセリウム元素を担持したゼオライトを、特表2004-536756に記載されている要領で、次のようにして製造した。

100gのNH₄⁺ゼオライトを0.05モル濃度の硝酸セリウム溶液1L中に分散させ、24時間攪拌し、濾過し、2,000mlの脱イオン水で洗滌した。

このフィルター・ケーキを0.05モル濃度のFeCl₂溶液1Lに加え、24時間攪拌し、乾燥した。その後、2,000mlの脱イオン水で洗滌後、乾燥して600で6時間力焼した。ゼオライト原料中の鉄元素、ならびにセリウム元素は、酸化物換算でCeO₂:0.15wt%、Fe₂O₃:1.0wt%、イオン交換率は、それぞれ60%、20%であった。

次に、こうして鉄元素、およびセリウム元素を担持したゼオライトに対して、塩化スズ水溶液をSn元素ベースで1wt%になるように含浸し、乾燥後、450で1時間電気炉にて焼成して、本発明のゼオライトを主成分とする触媒を得た。

<脱硝性能>

このようにして得られたゼオライトを主成分とする触媒について、水熱耐久性試験炉で800、5時間、10% H_2O/Air の雰囲気にてエージングを施した。

エージングを済ませたゼオライトを主成分とする触媒50mgについて、 NH_3 を利用した昇温還元法(Temperature Programmed Reduction: T.P.R.)(Rigaku製TPD-TypeR使用)装置に挿入し、還元性能を測定した。測定条件は以下のとおりである。

<測定条件>

加熱処理：吸着種である水を含む種々の化合物を除去するため、600で20分加熱した。

雰囲気：ヘリウム

還元ガス組成：アンモニア(2000ppm)、NO(2000ppm)、 H_2O (3%)、 O_2 (10%)、残りHe

・降温速度：-10/min

・測定温度範囲：600から降温し、150まで測定した。

上記条件における N_2 の挙動をマススペクトルで測定した。その強度変化の様子を図1(上図)に記す。

また、その後、還元ガス組成を、アンモニア(2000ppm)、 N_2O (2000ppm)、 H_2O (3%)、 O_2 (10%)、残りHeに変えて、同様に実験した。上記条件における N_2O の挙動をマススペクトルで測定した。その強度変化の様子を図1(下図)に記す。

【0049】

[実施例2]

実施例1の塩化錫の代わりに硝酸ガリウムを用い、同様の手段にて鉄元素、およびセリウム元素を担持し、さらにガリウム元素を担持したゼオライトを主成分とする触媒を得た。Ga元素ベースで1wt%になるように含浸し、乾燥後、450で1時間電気炉にて焼成した。

【0050】

[比較例1]

実施例1において用いた、鉄元素、ならびにセリウム元素で促進されたゼオライトに対して、その後のSn元素による担持を行わず、そのまま比較用の触媒とした。

【0051】

[比較例2]

実施例1において用いた、鉄元素、ならびにセリウム元素で促進されたゼオライトに対して、その後、白金元素による担持を行い、比較用の触媒とした。Pt元素ベースで1wt%になるように含浸し、乾燥後、450で1時間電気炉にて焼成した。

【0052】

図1の結果から、実施例1、実施例2のゼオライトを主成分とする触媒では、比較例1のゼオライトを主成分とする触媒に比べて、 N_2 生成量が増加しているのがわかる。また、比較例2では300~400の範囲で N_2O の生成が認められるが、実施例1、2のゼオライトを主成分とする触媒では全く観測されていない。これらのことから、錫元素やガリウムの添加により、ゼオライトを主成分とする触媒における NH_3 による脱硝反応性能が向上している事がわかる。また、特に錫元素により促進されたゼオライトを主成分とする触媒においてその効果が大きい。

このことから、本発明のゼオライトを主成分とする触媒は、 NH_3 等を還元剤とした脱硝触媒材料として優れた機能は発揮するもので、脱硝触媒としてディーゼル機関等の排気ガスに浄化に用いた際にも優れた効果を発揮する事がわかる。

10

20

30

40

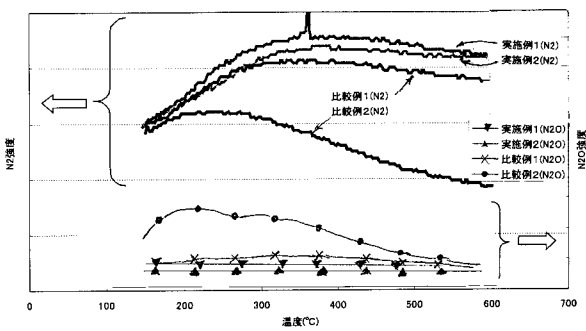
50

【図面の簡単な説明】

【0053】

【図1】本発明の脱硝触媒の性能を比較例と対比するためのグラフである。

【図1】



フロントページの続き

審査官 後藤 政博

- (56)参考文献 特開2005-502451(JP,A)
特開2004-536756(JP,A)
国際公開第2000/072965(WO,A1)
特開平06-320008(JP,A)
特開平05-212288(JP,A)
特開平05-023546(JP,A)
特開平04-371231(JP,A)
特開平04-349939(JP,A)
特開平04-310240(JP,A)
特開平03-270732(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B01J	21/00	-	38/74
B01D	53/86		
B01D	53/94		
F01N	3/08		
F01N	3/10		